

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 403 652**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

A2

(21)

**N° 77 28113**

Se référant : au brevet d'invention n. 75.33244 du 30 octobre 1975.

(54) Conducteurs anioniques fluorés en couches minces, leur fabrication et leurs applications électrochimiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). H 01 M 4/36, 6/18.

(22) Date de dépôt ..... 16 septembre 1977, à 16 h 3 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : .....

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 15 du 13-4-1979.

(71) Déposant : Etablissement public dît : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR), résidant en France.

(72) Invention de : Yves Danto, Jacques Daniel Pistre, Patrick Smutek, Jean Salardenne, Claude Lucat, Jean-Maurice Reau, Josyk Portier et Paul Hagenmuller.

(73) Titulaire : *Idem* (71) -

(74) Mandataire :

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

L'invention a pour objet de nouvelles structures des conducteurs anioniques fluorés selon la demande de brevet principal N° 75 33244, leur fabrication et leurs applications électrochimiques.

5 Dans la demande de brevet principal, on a décrit des conducteurs constitués par des solutions solides d'au moins deux fluorures formant des fluorures lacunaires.

Les lacunes de ces solutions solides résultent de la substitution dans un premier fluorure d'au moins un autre  
10 fluorure possédant un cation de valence différente de celle du premier, cette substitution étant effectuée dans les limites des solutions solides possibles entre les fluorures en question.

L'augmentation du nombre des lacunes au sein du sous-réseau anionique du premier fluorure permet d'obtenir une  
15 conductivité d'autant plus élevée. Celle-ci est encore améliorée si l'on met en oeuvre des fluorures possédant des cations de forte polarisabilité.

Le choix du cation utilisé pour la substitution est en général imposé par sa taille, qui doit être voisine de celle de  
20 l'ion qu'il va remplacer pour que la structure du fluorure de référence soit conservée.

Les conducteurs correspondants possèdent, dès la température ambiante, une conductivité par ions fluor élevée conférant ainsi aux dispositifs qui les comportent des performances de  
25 grand intérêt, et d'une manière avantageuse, présentent des températures de fusion nettement inférieures à celles des conducteurs ioniques les plus couramment utilisés, tels que l'alumine  $\beta$ .

Le champ d'application et les avantages techniques de ces  
30 conducteurs se trouvent à présent considérablement augmentés du fait de la possibilité, établie par l'invention, de réaliser ces conducteurs selon une structure nouvelle.

Les inventeurs ont en effet constaté que les conducteurs évoqués ci-dessus peuvent être élaborés sous forme de couches  
35 minces et ce, d'une manière remarquable, tout en conservant sensiblement les mêmes propriétés qu'à l'état massif.

On conçoit tout l'intérêt que revêt la réalisation des conducteurs en question sous forme de couches minces dans la mesure où elle permet la mise à profit de leurs performances  
40 élevées dans le domaine de la microélectronique.

L'invention vise donc à fournir de nouvelles structures en couches minces élaborées à partir des matériaux conducteurs anioniques selon la demande de brevet principal et de nouveaux dispositifs à performances élevées comportant de telles structures.

Les structures selon l'invention sont constituées de solutions solides, sous forme de couches minces, d'au moins deux fluorures, formant des fluorures lacunaires. Les cations de ces fluorures, dont l'un au moins possède une valence différente de celle des autres, sont choisis de telle façon que la conductivité du conducteur résultant soit suffisante aux températures de mise en oeuvre. On notera à ce propos qu'il est généralement admis qu'une conductivité est industriellement exploitable lorsqu'elle est supérieure à environ  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à la température à laquelle on souhaite travailler.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les fluorures lacunaires en couches minces, formés à partir de deux fluorures  $\text{MF}_x$  et  $\text{M}'\text{F}_y$ , répondent à la formule générale I :

$$\text{M}_{1-z} \text{M}'_z \text{F}_{x+z(y-x)} \quad (\text{I})$$

dans laquelle

- M et M' représentent respectivement un cation propre à former des fluorures lacunaires de conductivité suffisante aux températures de mise en oeuvre, les valences  $x$  et  $y$  de ces cations étant différentes,
- $z$  est un nombre choisi dans un domaine qui est fonction du couple de cations M et M' et dont les limites sont imposées par les limites des solutions solides possibles entre  $\text{MF}_x$  et  $\text{M}'\text{F}_y$ .

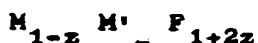
Un groupe préféré de solutions solides lacunaires de ce type est formé à partir des fluorures  $\text{MF}_2$  et  $\text{M}'\text{F}_3$ , et répond à la formule II :

$$\text{M}_{1-z} \text{M}'_z \text{F}_2 + z \quad (\text{II})$$

Dans cette formule,  $z$  est avantageusement compris entre 0 et 0,5 et de préférence 0,20 et 0,30, et M et M' sont respectivement des cations divalent et trivalent.

Des composés de ce groupe comprennent les fluorures lacunaires dans lesquels M et M' sont respectivement Pb et Bi.

Un autre groupe préféré de solutions solides est formé à partir des fluorures  $\text{MF}$  et  $\text{M}'\text{F}_3$  et présente la formule III :



(III)

dans laquelle M est un cation monovalent, M' est un cation trivalent, et  $z$  est un nombre de 0,50 à 0,75.

M est avantageusement choisi dans le groupe comprenant Ag, Au, Tl, Rb, K, et M' dans le groupe comportant Bi, As ou Sb.

Suivant un autre mode de réalisation de l'invention, les fluorures lacunaires en couches minces, qui résultent de trois fluorures  $MP_x$ ,  $M'F_{y_1}$  et  $M''F_{y_2}$ , répondent à la formule générale IV :

$$M_{1 - (z_1 + z_2)} M'^{z_1} M''^{z_2} F_{x + z_1(y_1 - x) + z_2(y_2 - x)} \quad (IV)$$

dans laquelle

- M, M' et M'' représentent chacun un cation propre à former des fluorures lacunaires de conductivité suffisante aux températures de mise en oeuvre,

-  $x$ ,  $y_1$  et  $y_2$  représentent les valences des cations, l'une au moins de ces valences différant des autres,

-  $z_1$  et  $z_2$  sont deux nombres choisis dans un domaine qui est fonction du groupe de cations M, M' et M'', et dont les limites sont imposées par les limites des solutions solides possibles entre  $MP_x$ ,  $M'F_{y_1}$ , et  $M''F_{y_2}$ .

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les cations des fluorures lacunaires en couches minces sont choisis, sous réserve des critères sus-indiqués, dans le groupe constitué par  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ , lanthanides ( $La^{3+}$  à  $Lu^{3+}$ ),  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $I^{5+}$  et, de préférence, dans le groupe constitué par  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $I^{5+}$ .

L'élaboration des conducteurs anioniques fluorés en couches minces de l'invention est réalisée avantageusement selon les techniques de dépôt des couches minces.

On peut ainsi procéder à une évaporation thermique sous vide des fluorures dont les cations respectifs répondent aux caractéristiques indiquées ci-dessus. On peut alors opérer soit par évaporation du composé à partir d'un creuset unique, soit procéder par co-évaporation des fluorures simples, ce qui est préférable.

Dans ce dernier cas les fluorures de départ, mis en oeuvre selon des proportions respectives permettant la formation des solutions solides lacunaires désirées, sont placés chacun dans des creusets, disposés dans une enceinte où l'on crée un vide poussé.

On réalise la co-évaporation des fluorures en portant chacun des creusets aux températures appropriées à cet effet. Les vapeurs de fluorures formées viennent se déposer sur un substrat isolant placé sur leur parcours. Pour certains composés, il peut être utile de chauffer le substrat. La vitesse de dépôt devra être choisie de manière à assurer des propriétés optimales à la couche mince réalisée ; elle dépend de la nature du composé déposé.

De nombreuses autres techniques peuvent être utilisées  
15 pour préparer des dépôts de fluorures lacunaires. Citons l'évaporation flash, le bombardement électronique, la pulvérisation cathodique ou ionique, les méthodes chimiques etc.. On trouvera une description de ces méthodes par exemple dans "Handbook of thin film Technology" de L.I. Moussel et R. Glang  
20 édité par Mac Graw Hill Book Company.

Des variantes ou adaptations de ces méthodes, ou d'autres méthodes encore connues pour le dépôt des couches minces en général, seront aisément appliquées par l'homme de l'art pour l'obtention des solutions solides lacunaires en couches minces  
25 de l'invention.

Cependant, les méthodes permettant de maîtriser séparément les vitesses de condensation de chaque fluorure simple intervenant dans la solution solide sont nécessaires pour obtenir les gradients de composition tels que décrits par la  
30 suite.

Les études effectuées sur ces solutions solides conductrices en couches minces montrent qu'elles possèdent une conductivité ionique du même ordre de grandeur que celle observée sur les matériaux denses et fonctionnent de manière  
35 satisfaisante, dès la température ordinaire, à la différence des oxydes conducteurs habituellement utilisés, tels que l'alumine  $\beta$ .

L'ensemble de leurs propriétés, alliées à leur structure en couches minces, les rend précieuses dans de nombreuses applications où l'on désire disposer d'une source d'énergie performante,  
40

et miniaturisée ou intégrée, ou encore pour la réalisation de mémoires non volatiles.

En particulier, elles s'avèrent spécialement appropriées à la constitution d'électrolytes solides dans des éléments galvaniques en couches minces rechargeables ou non.

L'invention vise donc également de tels éléments galvaniques possédant une cathode et une anode en couches minces et comportant, en tant qu'électrolytes, les conducteurs anioniques fluorés en couches minces évoqués plus haut.

En raison de leur encombrement minimum, leur épaisseur totale pouvant être aussi faible que  $1,3\mu$ , ces éléments se prêtent de façon aisée à de nombreuses applications dans le domaine de la microélectronique.

Leur intérêt est encore accru du fait des performances élevées des électrolytes qu'ils comportent et qui s'avèrent, d'une manière remarquable, du même ordre de grandeur qu'à l'état massif.

On dispose ainsi d'éléments galvaniques en couches minces fournissant notamment des f.é.m. pouvant atteindre 1,5 volt environ, des capacités pouvant aller jusqu'à  $1\text{mAh}/\text{cm}^2$  et des densités de courant aussi élevées que  $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

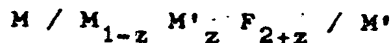
On notera de plus qu'un fonctionnement satisfaisant est obtenu dès la température ambiante.

Selon la nature des cations de la chaîne galvanique on peut disposer en outre d'éléments rechargeables.

Dans les cellules galvaniques de l'invention, les électrodes en couches minces comprennent avantageusement des éléments dont les composés fluorés correspondants sont de bons conducteurs ioniques.

Il est plus spécialement avantageux de disposer d'électrodes, en particulier d'une cathode renfermant au moins l'un des cations présents dans l'électrolyte.

Un élément galvanique correspondant, possédant un électrolyte solide en couche mince de formule  $M_{1-z}M'_zF_{2+z}$  telle qu'évoquée plus haut, et une anode et une cathode respectivement constituée par M et M', dont les cations sont respectivement divalent et trivalent, sera donc formé à l'état initial par la chaîne



Pendant le régime de décharge, les ions  $F^-$ , transportés



par l'électrolyte, migrent vers l'anode et forment avec l'élément cationique de celle-ci le composé fluoré correspondant, et inversement durant le régime de charge, dans le cas de cellules rechargeables.

- 5 La chaîne correspondante durant la décharge, et éventuellement la charge, sera donc la suivante :



- 10 Selon une disposition de l'invention, la cathode des éléments galvaniques de l'invention comprend une couche mince d'un métal dont le cation correspondant se trouve dans l'électrolyte, cette couche étant recouverte du côté de l'électrolyte, d'une couche mince renfermant le fluorure de ce cation.

- 15 Cette disposition présente l'avantage de fournir des cellules galvaniques spontanément chargées dès la fin de leur fabrication, et dans le cas où la cellule est ensuite rechargeable, d'éviter pendant le régime de charge une électrolyse trop intense.

- 20 Un élément galvanique correspondant, renfermant l'électrolyte de formule II ci-dessus, et respectivement M et M' dans l'anode et la cathode, sera alors constitué par la chaîne suivante à l'état initial



et durant la décharge, et le cas échéant la charge,

- 25  $M / M F_2 / M_{1-z} M'_z F_{2+z} / M' F_3 / M'$

- 30 Selon une autre disposition de l'invention, pour améliorer encore les performances de ces éléments galvaniques en couches minces, et notamment pour diminuer la résistance interne résultant de phénomènes d'interface entre l'électrolyte solide et les électrodes, on a recours à des éléments comportant un électrolyte formé de solutions solides de fluorures lacunaires dont la composition varie graduellement d'une part vers l'anode, et/ou d'autre part vers la cathode, et ce, de manière à s'enrichir progressivement en celui ou ceux des fluorures qui
- 35 comporte(nt) le ou les mêmes cations que celui ou ceux présents dans l'anode, et inversement du côté de la cathode.

- La chaîne galvanique correspondante d'un élément comportant M et M' respectivement à l'anode et à la cathode, et l'électrolyte pris ci-dessus à titre d'exemple, sera la
- 40 suivante à l'instant initial

$M/M_{1-b} M'_{1-b} F_{2+z} / M_{1-z} M'_{1-z} F_{2+z} / M_{1-a} M'_{1-a} F_{2+a} / M'$

avec  $a > z$  et tendant progressivement vers 1, et  $b < z$  tendant progressivement vers 0.

5 Selon une disposition supplémentaire, pour diminuer encore les discontinuités aux interfaces électrodes - électrolyte, et par là toujours la résistance interne, les structures en couches minces de l'anode et/ou de la cathode sont telles que leur composition varie progressivement vers l'électrolyte de manière à s'enrichir graduellement en ceux des fluorures  
10 correspondants présents dans l'électrolyte.

Il est également possible d'élaborer des structures en couches minces d'anode et/ou de cathode comportant, à l'état dispersé, un dérivé conduisant à des fluorures pendant la charge ou la décharge.

15 Pour la fabrication des éléments galvaniques de l'invention, on procède aux dépôts successifs de chacun des composés constituant la chaîne électrochimique en utilisant les techniques de dépôt de couches minces classiques telles que celles rappelées plus haut.

20 Par mise en oeuvre par exemple de la technique d'évaporation sous vide, on effectue le dépôt, sur un substrat isolant, par exemple en mica, de l'électrode formée des éléments ayant la température d'évaporation sous vide la plus élevée, puis on procède à la co-évaporation des fluorures permettant de former la solution solide lacunaire désirée, et enfin à l'évaporation  
25 du composé destiné à former la deuxième électrode.

Lorsqu'on souhaite former des gradients de composition selon les dispositions de l'invention envisagées ci-dessus, on effectue les étapes de co-évaporation de manière à diminuer  
30 progressivement la vitesse de dépôt de l'un des composés - jusqu'à 0 -

Les éléments galvaniques primaires ou secondaires en couches minces ainsi constitués possèdent des propriétés de transport de grand intérêt.

35 D'une manière avantageuse, ces propriétés peuvent être mises à profit dès la température ambiante, et dans une zone de température correspondant à celles dans lesquelles on opère habituellement et allant jusqu'à environ 400°C.

40 On notera en outre la remarquable stabilité des structures en couches minces de l'invention vis-à-vis des agents atmosphé-

riques et de la température, ce qui augmente encore leur intérêt.

Ces éléments s'avèrent donc avantageusement utilisables dans un grand nombre d'applications industrielles dans le  
5 domaine de la microélectronique.

Ils peuvent notamment être mis en oeuvre dans la fabrication de montres électriques et de microcalculateurs ou encore en biotélémétrie.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention  
10 apparaîtront dans les exemples qui suivent et en se reportant aux figures auxquels il est fait référence.

EXEMPLE 1.

Fabrication de couches minces d'un composé de formule  
 $Pb_{1-z} Bi_z F_{2+z}$  dans laquelle  $z = 0,25$

15 Ce composé est obtenu par co-évaporation thermique sous vide des fluorures  $PbF_2$  et  $BiF_3$ .

Les fluorures en question sont respectivement placés dans des creusets disposés dans une enceinte ou l'on crée un vide poussé de l'ordre de  $10^{-6}$  torr. Les quantités mises en oeuvre  
20 correspondent respectivement à un rapport molaire de 1 à 3.

Les creusets, reliés à des commandes de chauffage indépendantes, sont portés aux températures appropriées pour provoquer l'évaporation simultanée des fluorures.

Ces vapeurs de fluorures viennent se déposer sur un  
25 substrat en mica laissé à température ambiante.

Le dépôt est réglé à une vitesse de  $10 \text{ Å/s}$ .

On contrôle l'épaisseur de la couche de fluorures lacunaires qui se forme en mesurant la fréquence d'oscillation d'un quartz (étalonnée au préalable) placé à proximité du substrat  
30 sur lequel on dépose en même temps les fluorures en question.

Le composé en couches minces obtenu est caractérisé selon les méthodes d'analyse classique, telles que la diffraction des rayons X ou la microanalyse nucléaire (rétrodiffusion de particules  $\alpha$ ). On vérifie qu'il s'agit d'une solution solide de  
35 fluorures lacunaires du type fluorine. Les taux d'impuretés sont très faibles ( $< 0,1 \%$ ).

La conductivité du matériau en couches minces, mesurée selon les techniques habituelles en courant alternatif à fréquence variable, est de l'ordre de  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à  $10^{-3} \Omega^{-1}$   
40  $\text{cm}^{-1}$  à  $200^\circ\text{C}$ , ce qui correspond pratiquement à celle observée

avec le matériau dense.

En procédant selon un mode opératoire semblable, on fabrique des couches minces de composés répondant à la formule  $M Bi F_4$  dans laquelle  $M$  représente un cation monovalent constitué par le thallium, le rubidium ou le potassium.

Les fluorures lacunaires en couches minces obtenus sont du type fluorine.

L'étude de leurs propriétés de transport montre qu'ils possèdent des conductivités du même ordre de grandeur que celles des fluorures à l'état dense correspondants.

Les courbes représentant la variation du logarithme de la conductivité  $\log \sigma$ , (en  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) en fonction de  $10^{-3} T^{-1} (\text{K}^{-1})$  sont rapportées sur la figure 1.

#### EXEMPLE 2.

Fabrication d'un élément galvanique en couches minces comportant la chaîne



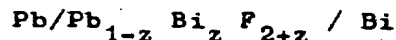
dans laquelle  $z$  est un nombre de 0,1 à 0,5.

On procède au dépôt des différentes couches des composés constituant l'élément galvanique en mettant en oeuvre une technique d'évaporation sous vide telle que celle de l'exemple 1. On forme donc une structure de type sandwich, à couches superposées.

On réalise tout d'abord, selon la géométrie désirée, le dépôt d'une couche de Bi à raison de 40 Å/s, puis d'une solution solide de fluorures lacunaires en utilisant du  $\text{Pb F}_2$  et du  $\text{Bi F}_3$  selon les proportions respectives correspondant à la solution solide désirée à une vitesse de 40 Å/s, puis au dépôt de plomb à raison de 10 à 20 Å/s environ.

#### EXEMPLE 3.

Fabrication d'un élément galvanique en couches minces comportant la chaîne



$z$  variant de zéro du côté de l'électrode en plomb à 1 du côté de l'électrode en bismuth.

On élabore la cathode, l'électrolyte puis l'anode en procédant successivement au dépôt de couches de Bi,  $\text{BiF}_3$ , puis  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$  et enfin  $\text{PbF}_2$ , Pb.

On opère comme dans l'exemple 2 mais le dépôt de Bi est effectué à raison de 40 Å/s, celui de  $\text{BiF}_3$  de 2 à 3 Å/s et le

dépôt de la couche d'électrolyte est obtenu par co-évaporation, à raison de 10 à 15 Å/s, de  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$  et en faisant décroître la proportion de  $\text{BiF}_3$  s'évaporant de manière à diminuer d'autant la proportion de  $\text{BiF}_3$  dans la solution solide depuis l'électrode en bismuth vers l'autre électrode.

L'anode, élaborée en dernier lieu, est réalisée par co-évaporation à raison de 10 à 20 Å/s de  $\text{PbF}_2$  et de Pb, la vitesse de dépôt de  $\text{PbF}_2$  tendant progressivement vers 0.

L'élément obtenu procure une f.é.m de 320 mV ce qui correspond à la valeur théorique déduite des énergies libres de formation calculées à partir des données thermodynamiques.

Sur la figure 2, on donne la variation, obtenue avec un élément unitaire en couches minces tel que décrit ci-dessus, de 0,1 cm<sup>2</sup> de la tension aux bornes (débit dans une résistance de 100 kΩ) en fonction du temps de décharge, à température ambiante (courbe a). L'examen de cette courbe montre qu'elle présente un palier sur plus de 4 heures de décharge, auquel correspond une densité de courant moyenne de 27 μA/cm<sup>2</sup>.

Sur la même figure, on rapporte la variation de la résistance interne en fonction du temps de décharge (courbe b). Comme on peut le constater en se reportant à cette courbe b, l'élément galvanique en couches minces de l'invention possède une très faible résistance interne. Celle-ci est en effet de 8 kΩ seulement au début de la décharge et n'atteint pas plus de 25 kΩ au bout de 4 heures de décharge.

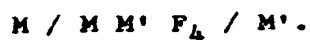
Par ailleurs, l'énergie massique déduite de ces courbes est de l'ordre de 0,05 Wh/g ce qui constitue une caractéristique remarquable, et supérieure à la plupart des éléments galvaniques en couches minces connus à ce jour.

En opérant comme précédemment, on fabrique les éléments galvaniques suivants pour lesquels on indique respectivement les f.é.m. et les capacités obtenues. En ce qui concerne l'électrolyte, on indique la nature des fluorures simples mis en oeuvre pour former les solutions lacunaires.

| chaîne galvanique                               | f.é.m. en V | Capacités en Wh/g |
|---|-------------|-------------------|
| Co / Co F <sub>3</sub> , Pb F <sub>2</sub> / Pb | 0,75        | 0,304             |
| Pb / Pb F <sub>2</sub> , Ag F / Ag              | 1,29        | 0,150             |
| Au / Au F <sub>3</sub> , Pb F <sub>2</sub> / Pb | 1,95        | 0,278             |

On rapporte également les f.é.m. obtenues avec des

éléments galvaniques en couches minces, fabriqués selon la technique de co-évaporation sous vide sus-indiquée, du type :



|   | <u>chaîne galvanique</u>       | <u>f.é.m. en V.</u> |
|---|--------------------------------|---------------------|
| 5 | Pb / Pb Bi F <sub>4</sub> / Bi | 0,33                |
|   | Ag / Ag Bi F <sub>4</sub> / Bi | 0,96                |
|   | Tl / Tl Bi F <sub>4</sub> / Bi | 1,44                |

L'ensemble de ces résultats montre les performances de grand intérêt des éléments de l'invention.

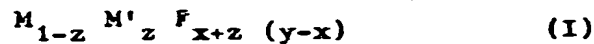
10 Ces éléments unitaires peuvent être assemblés de manière à constituer une grande surface active. On peut ainsi utiliser plusieurs éléments en couches minces tels que décrits ci-dessus et les superposer pour former des couches successives possédant une électrode en commun.

15 On peut également former des couches de grande surface, en déposant les éléments unitaires sur un support souple, "enroulé" selon la technique utilisée pour les condensateurs.

REVENDECATIONS

1. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces constitués par des solutions solides d'au moins deux fluorures, formant des fluorures lacunaires, les cations de ces fluorures, dont l'un au moins possède une valence différente de celle des autres, étant choisi de telle façon que la conductivité du conducteur résultant soit suffisante aux températures de mise en oeuvre.

2. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces, résultant de deux fluorures  $MF_x$  et  $M'F_y$ , répondant à la formule I



dans laquelle

- M et M' représentent respectivement un cation propre à former des fluorures lacunaires de conductivité suffisante aux températures de mise en oeuvre, les valences  $x$  et  $y$  de ces cations étant différentes,

-  $z$  est un nombre choisi dans un domaine qui est fonction du couple de cations M et M' et dont les limites sont imposées par les limites des solutions solides possibles entre  $MF_x$  et  $M'F_y$ .

3. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces selon la revendication 2, formés à partir des fluorures  $MF_2$  et  $M'F_3$ , répondant à la formule II



dans laquelle  $z$  est avantageusement compris entre 0 et 0,5 et de préférence 0,20 et 0,30.

4. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces de formule



dans laquelle  $z$  est compris entre 0 et 0,5 et, de préférence, de l'ordre 0,25.

5. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces selon la revendication 2, formés à partir des fluorures  $MF$  et  $M'F_3$ , répondant à la formule III



dans laquelle M est un cation monovalent et M' est un cation trivalent,  $z$  étant un nombre de 0,50 à 0,75.

6. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces.

selon la revendication 5 dans lesquels M est choisi dans le groupe comprenant Ag, Au, Tl, K et Rb et M' dans le groupe comprenant Bi, As et Sb.

7. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces  
5 résultant de trois fluorures  $MF_x$ ,  $M'F_{y_1}$  et  $M''F_{y_2}$ , et répondant à la formule générale IV

$$M_1 - (z_1 + z_2) M' z_1 M'' z_2 F_x + z_1(y_1 - x) + z_2(y_2 - x) \quad (IV)$$

dans laquelle

- M, M' et M'' représentent chacun un cation propre à former des  
10 fluorures lacunaires de conductivité suffisante aux températures de mise en oeuvre ;
- $x$ ,  $y_1$  et  $y_2$  représentent les valences des cations, l'une au moins de ces valences différant des autres,
- $z_1$  et  $z_2$  sont deux nombres choisis dans un domaine qui est  
15 fonction du groupe de cations M, M' et M'', et dont les limites sont imposées par les limites des solutions solides possibles entre  $MF_x$ ,  $M'F_{y_1}$  et  $M''F_{y_2}$ .

8. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces  
suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, 5 et 7 dans  
20 lesquels les cations des fluorures constitutifs correspondants sont choisis dans le groupe comprenant  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  lanthanides ( $La^{3+}$  à  $Lu^{3+}$ ),  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $I^{5+}$  et, de préférence, dans le  
25 groupe constitué par  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $I^{5+}$ .

9. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces  
choisis dans le groupe comprenant  $Pb_{1-z} Co_z F_{2+z}$ ,  $Pb_{1-z} Ag_z F_{2+z}$ ,  $Pb_{1-z} Au_z F_{2+z}$ .

30 10. Conducteurs anioniques fluorés en couches minces  
choisis dans le groupe comprenant  $Pb Bi F_4$ ,  $Ag Bi F_4$  et  $Tl Bi F_4$ .

11. Procédé de fabrication des conducteurs anioniques  
fluorés en couches minces selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'on procède à une évapo-  
35 ration thermique sous vide des fluorures simples dont les cations respectifs répondent aux caractéristiques indiquées ci-dessus.



12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que les fluorures simples, mis en oeuvre selon les proportions respectives permettant la formation des solutions solides lacunaires désirées, sont soumis à une co-évaporation et placés à cet effet  
5 dans des creusets distincts disposés dans une enceinte où l'on crée un vide poussé, et chauffés chacun à des températures permettant d'obtenir ladite co-évaporation, les vapeurs de fluorures formées venant se déposer sur un substrat isolant placé sur leur parcours.

13 - Application en tant qu'électrolytes des conducteurs anioniques fluorés en couches minces selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

14 - Cellules galvaniques dans lesquelles les différents éléments constituant la chaîne galvanique sont formés de couches minces et comportent, comme électrolyte, les conducteurs anioniques  
15 fluorés en couches minces selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

15 - Cellules galvaniques selon la revendication 14, dont l'une au moins des électrodes comprend un élément dont le composé fluoré correspondant est un bon conducteur ionique.

20 16 - Cellules galvaniques selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, dans lesquelles les électrodes, particulièrement la cathode, renferment au moins l'un des cations présents dans l'électrolyte.

17 - Cellules galvaniques selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lesquelles la cathode comprend une couche mince d'un métal dont le cation correspondant est présent dans l'électrolyte, cette couche étant recouverte du côté de l'électrolyte d'une  
25 couche mince du fluorure de ce cation.

18 - Cellules galvaniques selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, comportant un électrolyte en couches minces formé de solutions solides de fluorures lacunaires dont la composition varie  
30 graduellement d'une part vers l'anode, et/ou d'autre part vers la cathode, et ce, de manière à s'enrichir progressivement en celui ou ceux des fluorures qui comporte(nt) le ou les mêmes cations que  
35 celui ou ceux présents dans l'anode et inversement du côté de la cathode.

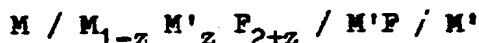
19 - Cellules galvaniques selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans lesquelles la composition de l'anode et/ou de la cathode varie progressivement vers l'électrolyte de manière à  
40 s'enrichir graduellement en ceux des fluorures correspondants

présents dans l'électrolyte.

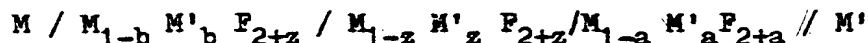
20 - Cellule galvanique en couches minces comprenant, à l'état initial, une chaîne du type



5 ou



ou

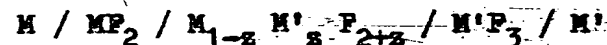


10 dans lesquelles M et M' sont des éléments constituant respectivement l'anode et la cathode, et comportent respectivement un cation divalent et un cation trivalent,  $z$  est compris entre 0 et 0,5,  $a$  est supérieur à  $z$  et tend progressivement vers 1, et  $b$  est inférieur à  $z$  et tend progressivement vers 0,

et, pendant le régime de décharge, ou le cas échéant de charge, 15 respectivement une chaîne du type



ou



ou



$\log \sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ 

Fig.1.

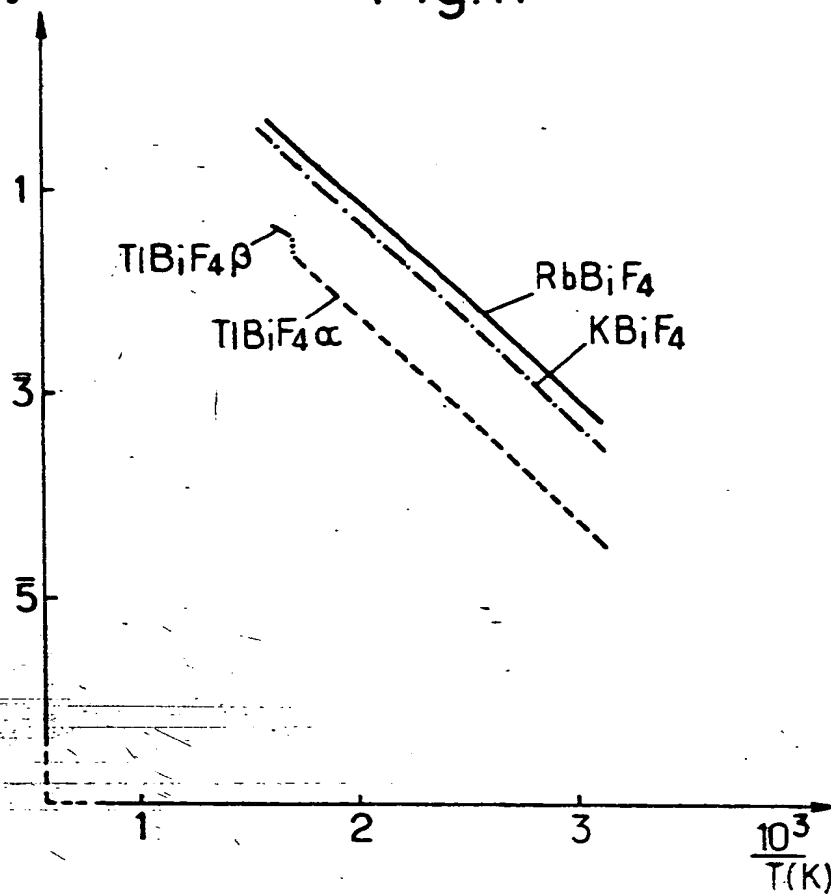
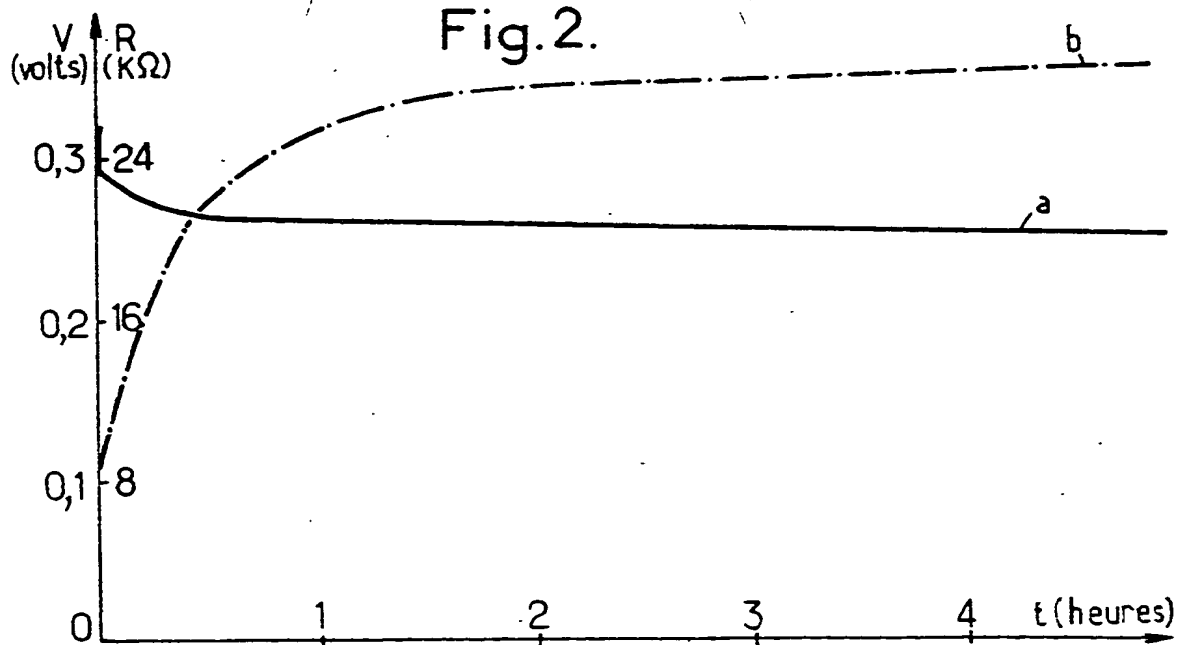


Fig.2.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**